

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-269754

(43) 公開日 平成5年(1993)10月19日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 2 9 C 33/72		8927-4F		
// C 1 1 D 7/24				

審査請求 未請求 請求項の数1(全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平4-100380	(71) 出願人	000001085 株式会社クラレ 岡山県倉敷市酒津1621番地
(22) 出願日	平成4年(1992)3月25日	(72) 発明者	大森 正弘 岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内
		(72) 発明者	衿宜 太一 岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内
		(72) 発明者	廣藤 惲 岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内

(54) 【発明の名称】 パージング剤

(57) 【要約】

【構成】 下記 (I)、(II) 式を満足する熱可塑性樹脂からなるパージング剤。

$$20 \geq MI(15) \geq 0.01 \dots\dots\dots$$

(I)

$$0.05 \geq MI(15) MI(300) \geq 10^{-4} \dots\dots$$

(II)

但し

MI(15) …… 220℃ (窒素中) 15分加熱後のメルトインデックス (g/10分) (190℃、2160g荷重下に測定)

MI(300) …… 220℃ (窒素中) 300分加熱後のメルトインデックス (g/10分) (190℃、2160g荷重下に測定)

【効果】 本発明のパージング剤によれば熱可塑性樹脂を熔融成形する装置において、熔融流路内に残存する熱可塑性樹脂をすみやかに排出でき、かつ熱可塑性樹脂を再度、流路内に導入した場合、パージング剤自身の排出を短時間で済ませることができるため、パージング剤の残存による製品ロスを大巾に改善することができる。

(2)

特開平5-269754

1

2

【特許請求の範囲】

*性樹脂からなるパージング剤。

【請求項1】 下記(I)、(II)式を満足する熱可塑*

$$20 \geq MI(15) \geq 0.01 \dots\dots\dots (I)$$

$$0.05 \geq MI(15) / MI(300) \geq 10^{-4} \dots\dots\dots (II)$$

但し

MI(15)・・・220℃(窒素中)15分加熱後のメ
ルトインデックス(g/10分)(190℃、2160
g荷重下に測定)

MI(300)・・・220℃(窒素中)300分加熱後の
メルトインデックス(g/10分)(190℃、216
0g荷重下に測定)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、熱可塑性樹脂、とくに
エチレンービニルアルコール共重合体(以下EVOHと
記す)を熔融成形する装置において熔融流路内に残存す
るEVOHをすみやかに排出でき、かつEVOHを再
度、流路内に導入した場合、該パージング剤の残存によ
る製品不良ロスが大巾に改善されるパージング剤に関す
る。

【0002】

【従来の技術】EVOHは今日、食品等の包装用フィル
ム、容器、特に酸素に対するバリアー性が必要な食品、
保香性を必要とする製品などに対する使用を目的とする
分野において、有効性が認められている。

【0003】しかし、EVOHを熔融押し出し成形を行な
う場合、長時間運転を行なうと、樹脂流路内の滞留部分
などでEVOHがゲル化あるいは分解が生じ、製品中に
ブツ、ゲル状物の混入、あるいは厚みムラ、スジ等の発
現による外見不良が生じる事がある。また運転を停止し
た後、再度運転を開始する場合、樹脂流路内のゲル化、
あるいは発泡分解が生じ、黄変化したEVOHが長期に
わたり排出される為、正常な製品を採取するのに多大な
時間と格外ロス品が生じてしまう。最悪の場合、装置流
路内を分解掃除する必要がある。

【0004】これらの問題点を解決する為、長期運転
中、ゲル、スジ等の異常が発生した場合、あるいは運転
を停止する場合、EVOH樹脂の流路内を、たとえば高
密度ポリエチレン(HDPE)、直鎖状低密度ポリエチ
レン(LLDPE)、ポリスチレン(PS)、ポリプロ
ピレン(PP)等で置換(パージング)する方法が採用
されている。特にパージングの効率を上げる為、パージ
ング剤の熔融粘度指数(190℃、2160g荷重下に
測定されたメルトインデックス0.05~10g/10
分)の低い樹脂を使用し、あるいは場合によっては段階
的にメルトインデックスの低い樹脂に切り替え、押出温
度を下げるか、あるいはノズル吐出量を増す等の処置が
取られている。

$$20 \geq MI(15) \geq 0.01 \dots\dots\dots (I)$$

$$0.05 \geq MI(15) / MI(300) \geq 10^{-4} \dots\dots\dots (II)$$

【0005】しかしながら、該パージング操作は複雑で
あり、かつ多くの時間とパージング剤が必要なだけでな
く、悪い事にはパージング完了後、流路にEVOHを導
入し、再立上げを行なう場合、パージング剤が長期間製
品中に残存し、正常な製品が採取可能になる為に多大の
時間が必要である。特にEVOHとの共押出、共射出多
層構造体において透明性が要求されるPS、ポリエチレ
ンテレフタレート(PET)、ポリカーボネート(PC)
等の多層品あるいは延伸操作が加わる構成体におい
ては、パージング剤によるゲル、ブツ状物の混入あるい
はゲル、ブツ状物による延伸時のEVOH層の破れピン
ホールが問題となる。さらに悪い事にはEVOH流路内
の滞留ゲル状物を除去するには、パージング剤のメルト
インデックスが低いほど効果的であるが、逆にEVOH
で再立上げを行なった場合、パージング剤の排出が容易
でなく、長時間製品中に残存、混入する。この対策とし
てEVOHで再立上げする場合に際しパージング剤のメ
ルトインデックスを段階的に増す方法も一部で採用はさ
れているが、操作が煩雑であり、時間及びパージング剤
の量が非常に多くなり効果的でなかった。

【0006】また、EVOHにポリアミドーポリエーテ
ルエラストマーをブレンドした樹脂をパージング剤とし
て用いるとEVOHで再立上げしてから製品が得られる
までの時間が早いことも特開平1-178545号に記載されて
いる。しかしながらこの方法は優れた効果を有して
いるが、いまだ充分とはいえない。

【0007】これらの点からEVOH流路内の滞留ゲル
状物の除去が容易であり、かつ、EVOHによるパージ
ング剤の排出が容易である、すなわちEVOHでの再立
上げ時、短時間で製品化可能なパージング剤の開発が重
要な課題の一つである。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】EVOHは前記した様
に優れた諸特性を持っている反面、熔融押し出し成形、共
押出成形あるいは共射出成形を長期間あるいは停止再立
上げを行なうと、ゲル、ブツ、スジ等が製品に混入する場
合がある。しかして、本発明の目的は、EVOH流路内
に滞留するゲル状物の除去が容易であり、かつEVOH
で再立上げ時短時間で排出が可能なパージング剤を提供
することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】前記目的は、下記
(I)、(II)式を満足する熱可塑性樹脂からなるパー
ジング剤を提供することによって達成される。

(3)

特開平5-269754

3

但し

MI (15) ... 220℃ (窒素中) 15分加熱後のメルトインデックス (g/10分) (190℃、2160 g 荷重下に測定)

MI (300) ... 220℃ (窒素中) 300分加熱後のメルトインデックス (g/10分) (190℃、2160 g 荷重下に測定)

【0010】本発明のパージング剤によれば熱可塑性樹脂を熔融成形する装置において、熔融流路内に残存する熱可塑性樹脂をすみやかに排出でき、かつ熱可塑性樹脂を再度、流路内に導入した場合、パージング剤自身の排出を短時間で済ませることができるため、パージング剤の*

$5 \geq MI(15) \geq 0.5$ (I)

$0.01 \geq MI(15) / MI(300) \geq 10^{-4}$ (II)

【0012】本発明においてパージング剤に用いられる熱可塑性樹脂としてはEVOHが好適であるので、以下この点について述べる。またこのパージング剤が適用される、置換される樹脂としてもEVOHが好適であるのでこの点についても併せて述べる。

【0013】本発明においてパージング剤および置換される熱可塑性樹脂として使用されるEVOHは、エチレン含有量15~70モル%、好適には20~60モル%、酢酸ビニル成分のけん化度は90%以上、好適には95%以上のエチレン-酢酸ビニル共重合体けん化物である。このEVOHは少量の共重合モノマーで変性されていてもよく、変性用モノマーとしては、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、マレイン酸、フタル酸、イタコン酸、アルキルビニルエーテル、N-ビニルピロリドン、N-ノルマルブトキシメチルアクリルアミド、N-(2-ジメチルアミノエチル)メタクリルアミド類あるいはその4級化物、N-ビニルイミダゾールあるいはその4級化物、ケイ素を含有するオレフィン性不飽和モノマー(ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシランなど)を例示することができる。

【0014】EVOHは通常エチレン-酢酸ビニル系共重合体のアルコール溶液中に苛性アルカリまたはアルカリ金属アルコラートを加えてケン化した後、ケン化時に副生する酢酸ソーダ等を水で洗浄して除去し、さらにこれに酸を添加、あるいは酸溶液に浸漬、又はある種の金属塩と酸を組合せて添加するなどの操作を行なうことによって得られる。

【0015】パージング剤に用いられるEVOHは「経時的に特殊な粘性変化」を持たせるために、たとえば特開昭64-66262号公報に記載されているような方法を用いて得ることができる。この方法について以下に述べる。すなわちEVOHに(A)周期律表第II族に属する金属の一種または二種以上の金属塩、(B) pka

4

*残存による製品ロスが大巾に改善することができる。さらにまたパージング剤の熱可塑性樹脂として、置換される熱可塑性樹脂のメルトインデックスより低く、かつ時間の経過とともに置換される熱可塑性樹脂のそれより高くなる熱可塑性樹脂を用いる場合は、前記効果はさらに顕著となるし、パージング剤の熱可塑性樹脂を置換される熱可塑性樹脂と同種、たとえばEVOH同士とする場合は、効果はさらに促進される。

【0011】前記(I)および(II)式を満足することにより、後述の実施例に示すとおり上記したとりの優れた効果が発せられるが、(I)および(II)式のより好適な条件は次のとおりである。

(25℃での酸度指数) 3.5以上で常圧下の沸点が180℃以上の酸性物質および(C) pka 3.5以上で常圧下の沸点が120℃以下の酸性物質で処理することにより得られる。ここで(A)の金属塩の周期律表第II族に属する金属としては、ベリリウム(Be)、マグネシウム(Mg)、カルシウム(Ca)、亜鉛(Zn)、バリウム(Ba)があげられ、その塩としては炭酸塩、酢酸塩、硫酸塩、リン酸塩、などがあげられる。このうち酢酸カルシウム、酢酸マグネシウムがEVOHの経時的粘性変化のコントロール、EVOHの色相の点から好ましい。使用に際しては、これらの金属塩を1種あるいは2種以上用いることができる。

【0016】また(B)のpka(25℃での酸度指数) 3.5以上で常圧下の沸点が180℃以上の酸性物質としては、コハク酸、アジピン酸、安息香酸、カプリン酸、クエン酸、ラウリン酸等の有機酸、ホウ酸、リン酸二水素カリウム、リン酸二水素ナトリウム等の無機酸性物質、アスパラギン酸、アミノ安息香酸、グルタミン酸等のアミノ酸をあげることができるが、必ずしもこれらに限定されない。これらの沸点が250℃以上の酸性物質が好ましい。使用に際しては、これらのうち1種または2種以上を用いることができる。

【0017】また(C)のpka 3.5以上で常圧下の沸点が120℃以下の酸性物質としてはアセト酢酸、ギ酸、酢酸などがあげられるが、酢酸がより好適である。これらの物質のEVOHの添加方法としては、これらの物質を直接EVOHに添加して混合してもよく、あるいはこれらの物質を水に溶解して調製した水溶液中にEVOHを浸漬する操作をとってもよい。

【0018】これらの物質をEVOHへ添加したあとの、EVOH中の各物質の含有量は、(A)の金属塩についてはその金属に換算してそれぞれ0.0005~0.5重量%好適には0.001~0.3重量%、(B)のpka 3.5以上で常圧下沸点が180℃以上の酸性物質については0.002~2.0重量%、好適には0.005~1.0重量%、また(C)のpka

(4)

特開平5-269754

5

3. 5以上で常圧下沸点120℃以下の酸性物質については0.01~2.0重量%、好適には0.02~1.0重量%である。EVOH中にケン化時に副生する酢酸ソーダを含まない方が好ましいが、0.05重量%程度含んでいても、上記の特性を何ら阻害することはない。

【0019】さらに前記EVOH組成物には特開昭60-199040号に記載されているような周期率表I族、II族およびIII族から選ばれる少なくともひとつの元素を含む塩あるいは酸化物を少なくとも1種、たとえばハイドロタルサイト系化合物、エチレンジアミン四酢酸の金属塩、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレイン酸等の高級脂肪酸金属塩を含んでいてもよい。

【0020】さらに前記したケイ素を含有するオレフィン性不飽和モノマーを少量共重させたEVOHを使用する場合は、EVOH流路内に滞留するゲル状物の除去が容易、かつEVOHで再立上げ時短時間で排出が可能になることもある。

【0021】次に、従来用いられてきたパーキング剤と本発明のパーキング剤との比較を行なう。従来用いられていたパーキング剤の代表的なものとしてはポリエチレン(PE)、ポリスチレン(PS)があるが、通常のパーキング方法としてはパーキング剤のメルトインデックスが置換されるEVOHよりも低いものを使用する。そのためパーキング後のEVOHでの再立上げを行なうときメルトインデックスに差がある分パーキング剤が長期間に渡り流路内から排出されないため多大の格外品が生じる。

【0022】一方本発明のEVOHのパーキング剤はパーキングしたときのメルトインデックスが置換されるEVOHのそれより低いために従来のPE、PS等のパーキング剤同様に流路内のEVOHを排出し、かつ時間の経過とともにメルトインデックスが上昇して再立上げするEVOHのそれよりも高くなるためパーキング剤自身も容易に流路内から排出される。しかも成形樹脂とパーキング剤が同一樹脂であるためもし成形中に完全に排出されなかったパーキング剤が排出されても格外品にならないというメリットも備えている。

【0023】パーキング剤が使用される溶融押出装置に関しては特に限定されるものではなく、たとえば単層フィルム押出機、単層インフレ押出機、共押出シート製膜機、共押出フィルム製膜機、共押出ブロー成形機、共射出成形機等々に使用される。

【0024】パーキング剤の使用方法に関しては、通常EVOH側押出機ホッパー内の樹脂がなくなった後パーキング剤を押出機樹脂滞留量の約6~20倍投入する。この場合スクリュウ回転数の増加が効果的である。パーキング完了後EVOHでの再立上げ方法としては次にあげる3つの方法がある。①パーキング完了後直ちにEVOHで再立上げする。②パーキング完了後押出機温度は

6

そのままスクリュウ回転だけ停止してパーキング剤のメルトインデックスの上昇を待ち、EVOHで再立上げする。③パーキング完了後降温停止(降温中にパーキング剤のメルトインデックス上昇)し、再び昇温してEVOHで再立上げする。パーキング完了後直ちにEVOHで再立上げする場合、押出機温度を少し上げた(メルトインデックスの上昇が早い)方がより効果的である。

【0025】前記したとおり、本発明においてはパーキング剤に用いられる熱可塑性樹脂として、EVOHが好適であるが、さらにこれ以外にポリオレフィン(エチレン(共)重合体、プロピレン(共)重合体など)、ポリスチレン、ポリアミド、ポリエステル、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデンなども使用できるし、またこれらの樹脂をブレンドして使用することもできる。

【0026】さらに本発明のパーキング剤が適用される、溶融成形に供される樹脂(置換される樹脂)として、EVOH樹脂が好適であるが、これ以外に上記したポリオレフィン、ポリスチレン、ポリアミド、ポリエステル、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデンなども使用できる。溶融成形に供される樹脂はパーキング剤に用いられる熱可塑性樹脂と同一種類であることが効果的である。以下実施例により本発明をさらに説明するが本発明はこれによってなんら限定を受けるものではない。

【0027】

【実施例】

実施例1

フィードブロック型3種5層共押出装置(EVOH側押出機の押出温度220℃、接着性樹脂押出機の押出温度230℃、PET側押出機の押出温度280℃、フィードブロック及びダイ温度270℃)を用い、最外層のポリエステル層が800μ、中間層の接着性樹脂(無水マレイン酸によるグラフト変性エチレン-酢酸ビニル共重合体)層が50μ、さらに最内層のEVOH(エチレン含有量44モル%、ケン化度99.5%、メルトインデックス5.5g/10分)層が50μのシートを成形したところ、3日後よりEVOH層にスジ及びゲルが認められる様になった。そこで上記運転条件下EVOH側押出機(吐出量5Kg/hr)にパーキング剤(EVOH;エチレン含有量31モル%、ケン化度99.4%、メルトインデックスMI(15)=1.0、MI(300)=1000)を吐出量5kg/Hで約30分(2.5kg)投入した後、再度EVOHに切替えたところ、50分後よりスジ・ブツのない良好な製品シートが得られた。さらに5日後、EVOH層にスジ及びゲルが発生したために再度同じパーキング剤を用いて上記条件下でパーキングした後、温度はそのままスクリュウ回転のみ60分間停止させ、次にEVOHに切替えたところ、30分後よりスジ・ブツのない良好な製品シートが得られた。さらに4日後前記と同じ状態になったので、同条件下で同パーキング剤を用いてパーキングした後運転を

(5)

特開平5-269754

停止した。翌日、再び昇温後EVOHに切替えたところ、15分後よりスジ・ブツのない良好な製品シートが得られた。

【0028】実施例2～3

EVOH及びパージング剤の銘柄を表1に示すとおり変更を行ない、パージング時間を30分（実施例2）及び60分（実施例3）で実施し、それ以外は実施例1と同様に行なった。いずれの場合も良好な結果が得られた。

【0029】比較例1～3

パージング剤としてEVOHとポリアミド・ポリエーテル共重合体のブレンド物を使用した場合、ある程度の効*

*果は認められるが、本発明の効果には至らず（表1～2参照）、またポリアミドとEVOHの相溶性が比較的良好なために、EVOHのゲル・ブツがあるにもかかわらず発見しにくいということも考えられ本発明の方が優位であるとする。

【0030】比較例4～5

PEをパージング剤として使用した場合、表1～2に示すようにいずれのPEもパージング剤としては不適當であった。

【0031】

【表1】

	パ ー ジ ン グ 剤					EVOH	
	EVOH組成		エラストマー （ポリエーテル成分） （wt%）	エラストマー ブレンド量 （wt%）	MI g/10分	エチレン 含量 （wt%）	MI （g/10分）
	エチレン含量 （wt%）	MI （g/10分）					
実施例1	31	MI(15)=1.0 MI(300)=1000	—	—	—	44	5.5
" 2	27	MI(15)=0.5 MI(300)=600	—	—	—	31	1.3
" 3	27	MI(15)=0.5 MI(300)=600	—	—	—	31	1.3
比較例1	31	1.3	60	30	1.0	44	5.5
" 2	44	5.5	60	30	5.0	31	1.3
" 3	44	5.5	60	30	5.0	31	1.3
" 4	ポリエチレン（MI=1.0）					44	5.5
" 5	ポリエチレン（MI=3.0）					44	5.5

*MI(15)……220℃(窒素中)15分加熱後のメルトインデックス(g/10分) (190℃、2160g荷重下で測定)

MI(300)……220℃(窒素中)300分加熱後のメルトインデックス(g/10分) (190℃、2160g荷重下で測定)

*実施例1のEVOHに含有する成分……酢酸、リン酸二水素カリウム、酢酸カルシウム、酢酸マグネシウム

(0.1重量%) (120ppm) (カルシウム換算で80ppm) (マグネシウム換算で50ppm)

実施例2のEVOHに含有する成分……酢酸、リン酸二水素カリウム、酢酸カルシウム、酢酸マグネシウム

(0.02重量%) (100ppm) (カルシウム換算で60ppm) (マグネシウム換算で70ppm)

実施例3のEVOHに含有する成分……酢酸、リン酸二水素カリウム、酢酸カルシウム、酢酸マグネシウム

(0.05重量%) (110ppm) (カルシウム換算で50ppm) (マグネシウム換算で80ppm)

【0032】

【表2】

(6)

特開平5-269754

9

10

		ゲル・スジの状況					
	パージ 時間 (分)	置換直後EVOH再立上げ		置換後スクリューストップし、 60分後EVOH再立上げ		置換後スクリューストップ降溫し、 翌日昇溫後EVOH再立上げ	
		製品化時間 (分)	膜面 状況	製品化時間 (分)	膜面 状況	製品化時間 (分)	膜面 状況
実施例 1	30	50	○	30	○	15	○
" 2	30	50	○	30	○	15	○
" 3	60	20	○	15	○	10	○
比較例 1	30	60	○	60	○	60	○
" 2	30	90	△	90	△	90	△
" 3	60	30	○	30	○	60	○
" 4	30	180<	×	180<	×	180<	×
" 5	60	150	△	150	△	150	△

製品化時間・・・EVOH切替後、製品（シート）がとれるまでに要する時間

○…………スジ、ブツなし良好

△…………スジ、ブツ減少

×…………スジ、ブツ変化なし

【0033】

【発明の効果】本発明のパージング剤によれば熱可塑性樹脂を熔融成形する装置において、熔融流路内に残存する熱可塑性樹脂をすみやかに排出でき、かつ熱可塑性樹

30 脂を再度、流路内に導入した場合、パージング剤自身の排出を短時間で行なうことができるため、パージング剤の残存による製品ロスを大幅に改善することができる。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.